

СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ВЫСШИХ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Стариков В.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина, starik@kpi.kharkov.ua

Аморфные высшие оксиды на поверхности ниобия и тантала, полученные методом анодного окисления металлов, находят в настоящее время широкое применение в электронной промышленности и медицине благодаря своим диэлектрическим свойствам и высокой устойчивости к электрохимическим коррозионным процессам. В обоих случаях важную роль играет электрическая проводимость оксидных пленок, зависящая в свою очередь от их химического и фазового состава.

Известно, что воздействие внешних факторов может активировать переход оксида из аморфного в кристаллическое состояние. Кроме того, из-за отсутствия термодинамического равновесия между металлом и собственным высшим оксидом начинается ионный перенос кислорода через межфазную границу, что приводит к нарушению стехиометрии оксида в прилегающем к металлу слое и может спровоцировать как увеличение скорости кристаллизации, так и изменение фазового состава оксида. Эти процессы в конечном итоге повышают проводимость анодной оксидной пленки, что для большинства применений крайне нежелательно.

Установлено, что стабилизация состава оксида может быть обеспечена введением в металл азота до анодного окисления. Азот формирует вблизи поверхности металла диффузионный барьер для кислорода, что после анодного окисления металла позволяет снизить скорость ионного потока кислорода из оксида в металл в 7-17 раз и повысить энергию активации этого процесса на 5-8 %. Однако препятствием для азотирования ниобия и тантала может быть избыточное содержание в них кислорода, особенно в случае, когда металлы применяются в виде мелкодисперсных порошков. А при содержании кислорода в металле $\sim 0,95-1,0$ ат.% растворение азота вообще прекращается. Кроме того, избыток кислорода в металле приводит к формированию мелкодисперсных кристаллических оксидных фаз, которые, попадая в аморфный оксид при анодном окислении металла, могут вызвать его кристаллизацию и механическое разрушение оксидной пленки. Следовательно, для эффективного ввода примесей в базовый металл слоистой системы оксид/металл для стабилизации ее состава и свойств необходима предварительная очистка металлической подложки от кислорода.

В работе показано, что наиболее эффективная очистка вентильных металлов от кислорода может быть проведена с использованием водорода. Методами лазерной и вторично-ионной масс-спектрометрии, а также путем измерения микротвердости было установлено, что для ниобия и тантала очистка от примесей с помощью водорода начинается при его концентрации в металле $\sim 4 \cdot 10^4$ ppm и температуре $T = 800$ °C. Ещё более эффективно использование водорода в виде гидридов очищаемого металла MeH_x , где $x = 0,7-1,0$. В этом случае обеспечивается существенное снижение концентрации примесей в металле: углерода и азота в 10 раз, кислорода примерно в 3-5 раз. Остаточный водород легко может быть удален из металла путем вакуумного отжига при $T \sim 1500$ °C. Так в порошках ниобия после спекания остаточное содержание водорода не превышало 10-30 ppm.